

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7665287号
(P7665287)

(45)発行日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(24)登録日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類

C 0 8 G	18/00 (2006.01)	C 0 8 G	18/00
B 3 2 B	5/18 (2006.01)	B 3 2 B	5/18
B 3 2 B	27/40 (2006.01)	B 3 2 B	27/40
B 6 3 B	32/00 (2020.01)	B 6 3 B	32/00
C 0 8 G	18/10 (2006.01)	C 0 8 G	18/10

F I

請求項の数 26 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-535256(P2019-535256)
 (86)(22)出願日 平成29年12月27日(2017.12.27)
 (65)公表番号 特表2020-514461(P2020-514461)
 A)
 (43)公表日 令和2年5月21日(2020.5.21)
 (86)国際出願番号 PCT/US2017/068512
 (87)国際公開番号 WO2018/125907
 (87)国際公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)
 審査請求日 令和2年12月22日(2020.12.22)
 審判番号 不服2022-18064(P2022-18064/J
 1)
 審判請求日 令和4年11月10日(2022.11.10)
 (31)優先権主張番号 62/439,186
 (32)優先日 平成28年12月27日(2016.12.27)
 (33)優先権主張国・地域又は機関 最終頁に続く

(73)特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
 ピア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
 イッヒスハーフェン・アム・ライン カ
 ール - ボッシュ - ストラーゼ 3 8
 C a r l - B o s c h - S t r a s s e
 3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
 f e n a m R h e i n , G e r m a
 n y
 (74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ
 インハルト
 (74)代理人 100098501

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタンフォーム物品及びポリウレタンフォーム物品を形成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

発泡剤の存在下で、

(A)

(i) 第一のポリエーテルポリオールであるペンタエリスリトール開始ポリエーテルポリオールと

(ii) メチレンジフェニルジイソシアネートであって、

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して40質量%～60質量%の2,4'異性体；

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して40質量%～60質量%の4,4'異性体；及び

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して10質量%未満の2,2'異性体

を含む、メチレンジフェニルジイソシアネート

との反応生成物を含むイソシアネートプレポリマーを含むイソシアネート成分、及び

(B)

(i) 第二級末端ヒドロキシル基を有する第二のポリエーテルポリオールと

(ii) アミン開始触媒ポリエーテルポリオールであって、第一級末端ヒドロキシル基を有するもの

とを含むイソシアネート反応性組成物、

10

20

の反応生成物を含み、

前記第二のポリエーテルポリオールが、5～7のヒドロキシル官能価を有し、

前記アミン開始触媒ポリエーテルポリオールが、前記イソシアネート反応性組成物中に、

前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、10質量%未満の量で存在する、

ポリウレタンフォーム物品。

【請求項2】

前記第一のポリエーテルポリオールが、200～900g/molの質量平均分子量を有する、請求項1に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項3】

前記第一のポリエーテルポリオールが、2～5のヒドロキシル官能価を有する、請求項1又は2に記載のポリウレタンフォーム物品。 10

【請求項4】

前記第一のポリエーテルポリオールが、前記第一のポリエーテルポリオール中に存在するエンドキャップの総数に対して、99%を超えるプロピレンオキシエンドキャップを含む、請求項1から3のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項5】

前記第一のポリエーテルポリオールが、前記イソシアネートプレポリマー中に、前記イソシアネートプレポリマーの総質量に対して2～20質量%の量で存在し、前記メチレンジフェニルジイソシアネートが、前記イソシアネートプレポリマー中に、前記イソシアネートプレポリマーの総質量に対して80～98質量%の量で存在する、請求項1から4のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。 20

【請求項6】

前記イソシアネートプレポリマーが、前記イソシアネートプレポリマーの総質量に対して15～40質量%のNCO含量を有する、請求項1から5のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項7】

前記第二のポリエーテルポリオールが、400～2,000g/molの質量平均分子量を有する、請求項1から6のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項8】

前記第二のポリエーテルポリオールが、前記イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して20～90質量%の量で存在する、請求項1から7のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。 30

【請求項9】

前記イソシアネート反応性組成物が、前記第二のポリエーテルポリオールとは異なる第二級末端ヒドロキシル基を有する第三のポリエーテルポリオールをさらに含む、請求項1から8のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項10】

前記第三のポリエーテルポリオールが、300～1,500g/molの質量平均分子量、及び/又は2～4のヒドロキシル官能価を有する、請求項9に記載のポリウレタンフォーム物品。 40

【請求項11】

前記第三のポリエーテルポリオールが、前記イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して20～60質量%の量で存在する、請求項9又は10に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項12】

前記アミン開始触媒ポリエーテルポリオールが、200～1,500g/molの質量平均分子量、及び/又は2～6のヒドロキシル官能価を有する、請求項1から11のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項13】

前記アミン開始触媒ポリエーテルポリオールが、前記イソシアネート反応性組成物中に 50

、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、8質量%未満の量で存在する、請求項1から12のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項14】

前記イソシアネート反応性組成物が、ヒドロキシ官能性である第一のアミンを含む蛍光増白剤をさらに含む、請求項1から13のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項15】

前記第一のアミンがジアミンである、請求項14に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項16】

前記イソシアネート反応性組成物が、ピペリジンを含む第二のアミンを含むUV安定剤をさらに含む、請求項1から15のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。 10

【請求項17】

40～60kg/m³の密度を有する、請求項1から16のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム物品。

【請求項18】

請求項1から17のいずれか一項に記載の前記ポリウレタンフォーム物品を含むコア、及び

前記ポリウレタンフォーム物品上に配置される纖維ガラス及びエポキシを含む積層体を含む、複合物品。

【請求項19】

請求項18に記載の前記複合物品を含むサーフボード。 20

【請求項20】

以下の工程：

(A) 第一のポリエーテルポリオールであるペンタエリスリトール開始ポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートであって、

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して40質量%～60質量%の2,4'異性体；

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して40質量%～60質量%の4,4'異性体；及び

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して10質量%未満の2,4'異性体；

を含む、メチレンジフェニルジイソシアネート

を反応させてイソシアネートプレポリマーを形成する工程、及び

(B) 前記イソシアネートプレポリマーをイソシアネート反応性組成物と発泡剤の存在下で反応させてポリウレタンフォーム物品を形成する工程を含み、

前記イソシアネート反応性組成物が、

(i) 第二級末端ヒドロキシル基を有する第二のポリエーテルポリオール、及び

(ii) アミン開始触媒ポリエーテルポリオールであって、第一級末端ヒドロキシル基を有するもの

を含み、

前記第二のポリエーテルポリオールが、5～7のヒドロキシル官能価を有し、

前記アミン開始触媒ポリエーテルポリオールが、前記イソシアネート反応性組成物中に、

前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、10質量%未満の量で存在する、ポリウレタンフォーム物品を作製する方法。 40

【請求項21】

前記イソシアネートプレポリマーと前記イソシアネート反応性組成物とを反応させる前記工程が、前記イソシアネートプレポリマーと前記イソシアネート反応性組成物とを含む反応混合物を成形することとしてさらに定義される、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

前記成形工程を、1,000psi(1000×6894.76Pa)～2,000p

10

20

30

40

50

s i (2 0 0 0 × 6 8 9 4 . 7 6 P a) の圧力及び / 又は 2 5 ~ 9 5 の温度で行う、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記イソシアネート反応性組成物及び前記イソシアネートプレポリマーを、 9 0 ~ 1 4 0 のイソシアネート指数で反応させる、請求項 2 0 から 2 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記ポリウレタンフォーム物品上に纖維ガラス及びエポキシを含む積層体組成物を施与する工程をさらに含む、請求項 2 0 から 2 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 5】

上部に前記積層体組成物が配置された前記ポリウレタンフォーム物品を 3 5 ~ 8 5 の温度で 8 時間以下にわたり加熱する工程をさらに含む、請求項 2 4 に記載の方法。 10

【請求項 2 6】

サーフボードのためのポリウレタンフォーム物品の形成に使用するためのポリウレタン系であって、

(A) イソシアネート成分であって、

(i) 第一のポリエーテルポリオールであるペンタエリスリトール開始ポリエーテルポリオールと

(i i) メチレンジフェニルジイソシアネートであって、

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して 4 0 質量 % ~ 6 0 質量 % の 2 , 4 ' 異性体 ;

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して 4 0 質量 % ~ 6 0 質量 % の 4 , 4 ' 異性体 ; 及び

前記メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して 1 0 質量 % 未満の 2 , 2 ' 異性体

を含む、メチレンジフェニルジイソシアネート

との反応生成物を含むイソシアネートプレポリマーを含む、イソシアネート成分、及び

(B) イソシアネート反応性組成物であって、

(i) 第二級末端ヒドロキシル基及び 5 ~ 7 のヒドロキシル官能性を有する第二のポリエーテルポリオール、

(i i) 第二級末端ヒドロキシル基及び 2 ~ 4 のヒドロキシル官能性を有する第三のポリエーテルポリオール、

(i i i) 前記イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して 1 0 質量 % 未満の量で存在する、アミン開始触媒ポリエーテルポリオールであって、第一級末端ヒドロキシル基を有するものを含む、イソシアネート反応性組成物を含む、ポリウレタン系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、概して、ポリウレタンフォーム物品、及びそのポリウレタンフォーム物品を形成する方法に関する。より具体的には、本発明は、イソシアネート反応性組成物とイソシアネート成分との反応生成物を含むポリウレタンフォーム物品を、発泡剤の存在下で形成する方法に関する。 40

【背景技術】

【0 0 0 2】

輸送、建築、スポーツ、及び他の産業を通し、ポリウレタンフォーム物品の使用は、当該技術分野において既知である。スポーツ産業においては、ポリウレタンフォーム物品はサーフボードの作製に使用される。サーフボードとして、ポリウレタンフォーム物品は、優れた浮力を優れた強度及び耐久性と共に提供する。

【0 0 0 3】

当該技術分野において既知であるように、ポリウレタンフォーム物品は、発泡剤の存在

10

20

30

40

50

下におけるイソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネートとの発熱反応を介して形成される。イソシアネート反応性樹脂組成物、イソシアネート、及び発泡剤は、ポリウレタン系として集合的に既知であり、特定の使用のためのポリウレタンフォーム物品の製造効率及び性能特性を最適化するように選択される。例えば、ポリウレタンフォームをサーフボードに使用する場合、ポリウレタン系の成分は成形効率のために、及び並外れた浮力、強度、耐久性、色、色安定性及びその他の性能特性を有するポリウレタンフォーム物品（例えばサーフボードブランク（surfboard blank））を製造するために選択される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

サーフボード用途においては、イソシアネート反応性樹脂組成物及びイソシアネートを、典型的には発泡剤の存在下で混合して反応混合物を形成し、それを型に注入して反応させ、サーフボードブランクを形成する。過去のサーフボード用途では、優れた強度及び色（すなわち白色）を有する浮力のあるサーフボードブランクを形成するために、トルエンジイソシアネートが使用されていた。しかしながら、安全性及び環境上の懸念により、サーフボード製造業者はトルエンジイソシアネートの使用を排除し始めた。

10

【0005】

最近、サーフボード製造業者は、サーフボードブランクの製造に、モノマー及びポリマーのジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及び他のイソシアネートの使用を試みた。これらの試みの多くは失敗した。例えば、モノマー及びポリマーのジフェニルメタンジイソシアネートの使用は、サーフボードブランクの変色、割れ、焼け、燃焼、型への付着、及びサーフボードブランクの形成中に発生する制御できない発熱に関連する他の問題をしばしば引き起こす。さらに、モノマー及びポリマーのジフェニルメタンジイソシアネートを用いて形成されたサーフボードブランクは、一旦形成されると、強度及び色安定性が劣る可能性がある。

20

【0006】

この目的のために、サーフボードブランクを製造する試みにおいて、トルエンジイソシアネートを利用しない様々なポリウレタン系が開発されてきた。そのような開発にもかかわらず、ポリウレタン系及びそれから形成されるサーフボードブランクをさらに改良する必要性が残っている。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明の概要及び利点

本発明は、発泡剤の存在下でイソシアネート成分とイソシアネート反応性組成物との反応生成物を含むポリウレタンフォーム物品を提供する。そのイソシアネート成分は、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの反応生成物を含むイソシアネートプレポリマーを含む。そのイソシアネート反応性組成物は、第二級末端ヒドロキシル基を有する第二のポリエーテルポリオールと第一級ヒドロキシル基を有するアミン開始触媒ポリエーテルポリオールとを含む。

【0008】

本発明はまた、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとを反応させてイソシアネートプレポリマーを形成する工程と、イソシアネートプレポリマーをイソシアネート反応性組成物と発泡剤の存在下で反応させてポリウレタンフォーム物品を形成する工程とを含む、ポリウレタンフォーム物品を作製する方法を提供する。

40

【0009】

有利なことに、ポリウレタンフォーム物品を安全かつ効率的に作製して、並外れた浮力、強度、耐久性、色、色安定性、及び他の性能特性を有するポリウレタンフォーム物品（例えばサーフボードブランク）を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

50

ポリウレタンフォーム物品を開示する。ポリウレタンフォーム物品は、イソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネート成分とを含むポリウレタン系の、発泡剤の存在下における発熱反応から得られる。本発明のポリウレタンフォーム物品は、典型的にはサーフボードブランクとして使用される。しかしながら、本開示の硬質ポリウレタンフォームは、他の多くの用途にも使用され得ることが理解されるべきである。

【0011】

本発明は、発泡剤の存在下でイソシアネート成分とイソシアネート反応性組成物との反応生成物を含むポリウレタンフォーム物品を提供する。そのイソシアネート成分は、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの反応生成物を含むイソシアネートプレポリマーを含む。そのイソシアネート反応性組成物は、第二級末端ヒドロキシル基を有する第二のポリエーテルポリオールと第一級ヒドロキシル基を有するアミン開始触媒ポリエーテルポリオールとを含む。未反応のイソシアネート反応性樹脂組成物、イソシアネート成分、及び発泡剤は、集合的にポリウレタン系と称する。

10

【0012】

ポリウレタンフォーム物品は、発泡剤の存在下でイソシアネート成分とイソシアネート反応性組成物との反応生成物を含む。すなわち、イソシアネートプレポリマーとイソシアネート反応性成分のポリオールとが、発泡剤の存在下で化学的に反応する。本開示はまた、イソシアネート成分とイソシアネート反応性成分とを含むポリウレタン系を記述する。この系は、典型的には2個以上の別個の成分で、例えばイソシアネート成分及びイソシアネート反応性（又は樹脂）組成物など、すなわち、以下にさらに記述する2成分（又は2K）系として、提供される。本明細書で使用するイソシアネート成分及びイソシアネート反応性組成物への言及は、系の個々の成分を配するための基準点を確立すること、及び質量部ベースを確立することを目的とするにすぎないことが、理解されるべきである。このように、本開示が2K系のみに限定されると解釈されるべきではない。例えば、系の個々の成分はすべて互いに区別しておくことができ、施与前に個々に混合することができる。別の例として、イソシアネート反応性組成物中に典型的に含まれる（及び本明細書中にそのように記述される）成分を、イソシアネート成分と混合し使用し得る。

20

【0013】

本開示のポリウレタンフォーム物品は、ASTM D2856-94に従って試験した場合、典型的には約85%を超える、あるいは約85～約95%の独立気泡含量を有する。

30

【0014】

本開示のポリウレタンフォーム物品は、ASTM D1622-14に従って試験した場合、典型的には約16～約240kg/m³、約24～約80kg/m³、約28～約60kg/m³、約40～約60kg/m³、約47～約52kg/m³の密度を有する。

【0015】

本発明のポリウレタンフォーム物品は、「硬質ポリウレタンフォーム」として記述することができる。「硬質ポリウレタンフォーム」という用語は、ポリウレタンフォームの特定のクラスについての記述であり、軟質ポリウレタンフォームの対照である。硬質ポリウレタンフォームは、概して非多孔質であり、独立気泡及び最小の弾性特性を有するのに対し、軟質ポリウレタンフォームは、概して多孔質で連続気泡を有する。

40

【0016】

イソシアネート成分

本開示のポリウレタン系は、イソシアネート成分を含む。イソシアネート成分は、イソシアネートプレポリマーを含む。イソシアネートプレポリマーは、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの反応生成物を含む。いくつかの実施形態では、イソシアネートプレポリマーは本質的に、様々な添加剤の存在下で、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの反応生成物からなる。いくつかの実施形態では、イソシアネートプレポリマーは、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの反応生成物からなる。

【0017】

50

本明細書に記述し、本発明の目的に適したポリエーテルポリオールは、環状オキシド（すなわち、アルキレンオキシド）、例えば、エチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）、ブチレンオキシド（BO）、又はテトラヒドロフランの、多官能性開始剤の存在下における重合によって得られる生成物を含むが、これらに限定されない。適した開始剤化合物は複数の活性水素原子を含有し、水、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール（PG）、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、フェニルジアミン、ジフェニルメタンジアミン、エチレンジアミン、シクロヘキサンジアミン、シクロヘキサンジメタノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、1，2，6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、及びそれらの組み合わせを含む。

【0018】

この目的のために、本明細書に記述するポリエーテルポリオールは、複数のアルキレンオキシ基を含む。アルキレンオキシ基という用語は、量体又は単位を記述する。アルキレンオキシ基は、アルキレンオキシドの重合から得られる単位であり、例えば、EO基、PO基、及びBO基である。言及する場合、ポリエーテルポリオール中のアルキレンオキシ基の量は、ポリエーテルポリオールを形成するために使用するアルキレンオキシ基の総質量に対して、質量部で言及する。複数のアルキレンオキシ基が配列されて、ポリエーテルポリオールが形成され得、このポリエーテルポリエールが、ランダムアルキレンオキシ基を有するポリオール（ヘテロセグメント（heteric segments）を構成する）、反復アルキレンオキシ基を有するポリマー、及びブロックアルキレンオキシ基を有するポリマーとして記述される。複数のポリマー側鎖は、エチレンオキシエンドキャップ、プロピレンオキシエンドキャップ、ブチレンオキシエンドキャップ、及びそれらの組み合わせの群から選択される、アルコキシリエンドキャップを有する。ポリエーテルポリオール中のアルキレンオキシエンドキャップの量は、特定のポリエーテルポリオールの試料中のエンドキャップの総数に対して、パーセント（%）で言及する。

【0019】

ここで、第一のポリエーテルポリオールに関して、第一のポリエーテルポリオールは、典型的には約2を超える、あるいは約3を超える、あるいは約2～約5、あるいは約3～約5、あるいは約4の官能価；約200～約900g/mol、あるいは約300～約700g/mol、あるいは約300～約500g/mol、あるいは約350～約450g/molの質量平均分子量；約30～約1,100mgKOH/g、あるいは約400～約900mgKOH/g、あるいは約435～約570mgKOH/g、あるいは約435～約465mgKOH/g、あるいは約540～約570mgKOH/gのヒドロキシリル価；及びASTM D2196-15に従って試験した場合、20で約1,000～約8,000cps($\text{mPa}\cdot\text{s}$)、あるいは約4,000～約6,000cps($\text{mPa}\cdot\text{s}$)、あるいは約4,800～約5,600cps($\text{mPa}\cdot\text{s}$)の粘度、を有する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0020】

いくつかの実施形態では、第一のポリエーテルポリオールは、ペンタエリスリトールで開始される。開始剤（starter）とも称される開始剤（initiator）は、重合してポリオールを形成するアルキレンオキシドなどの化合物の反応塩基として機能し、また形成中にポリオールを固定する役目も果たす。これらの実施形態の第一のポリエーテルポリオールは、EO、PO、及び/又はBO基を含むことができ、様々なパーセンテージのPOキャッピングを有する。第一のポリエーテルポリオールは、約90%を超える、あるいは約95%を超える、あるいは約99%を超える、あるいは約100%のPOキャッピングを有する。より具体的には、「約」100%のPOキャッピングとは、第一のポリエーテルポリオールのすべての意図されたキャッピングがPOキャッピングであり、微量の他のアルキレンオキシド又は他の不純物を原因とするいずれのEOキャッピングをも伴わないことを

10

20

30

30

40

50

意味する。このように、キャッピングは典型的には約 100% の PO キャッピングであるが、プロセス変数及び第一のポリエーテルポリオール製造中の不純物の存在に応じて、少なくとも約 99% の PO キャッピングなど、わずかに低くてもよい。

【0021】

一実施形態では、第一のポリエーテルポリオールは、PO キャッピングを有するペントエリスリトール開始ポリエーテルポリオールであり、約 4 の官能価、約 400 g / mol の質量平均分子量、及び約 555 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する。

【0022】

ここで、メチレンジフェニルジイソシアネートに関して、メチレンジフェニルジイソシアネートは、約 33.5 の NCO 含量（質量%）を有する液体である。NCO 含量（% NCO）の決定は、当業者に既知の標準化学滴定分析によって達成される。メチレンジフェニルジイソシアネートは、2,2'-異性体、2,4'-異性体、及び 4,4'-異性体の群から選択される異性体を含む。10

【0023】

いくつかの実施形態では、メチレンジフェニルジイソシアネートは：メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して、12 質量% 未満、あるいは 10 質量% 未満、あるいは 5 質量% 未満、あるいは 1 質量% 未満、あるいは約 0 質量%、あるいは約 2 ~ 約 12 質量% の 2,2'-異性体；40 質量% を超える、あるいは約 0 ~ 90 質量%、あるいは約 20 ~ 60 質量%、あるいは約 40 ~ 55 質量%、あるいは約 50 質量% の 2,4'-異性体；及び 40 質量% を超える、あるいは約 0 ~ 90 質量%、あるいは約 20 ~ 60 質量%、あるいは約 40 ~ 55 質量%、あるいは約 50 質量% の 4,4'-異性体を、含む。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。20

【0024】

一実施形態では、メチレンジフェニルジイソシアネートは：メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して、10 質量% 未満の 2,2'-異性体；約 40 ~ 約 60 質量% の 2,4'-異性体；及び約 40 ~ 約 60 質量% の 4,4'-異性体を、含む。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0025】

別の実施形態では、メチレンジフェニルジイソシアネートは：微量（例えば、1 質量% 未満、0.5 質量% 未満）の 2,2'-異性体；約 50 質量%（例えば、50 ± 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 質量%）の 2,4'-異性体；及び約 50 質量%（例えば、50 ± 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 質量%）の 4,4'-異性体を含む。30

【0026】

さらに別の実施形態では、メチレンジフェニルジイソシアネートは、メチレンジフェニルジイソシアネートの総質量に対して、約 50 質量% の 2,4'-異性体、他の約 50% は、2,2'-異性体及び 4,4'-異性体の任意の組み合わせを含む。

【0027】

上記のように、イソシアネートプレポリマーは、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの反応生成物を含む。様々な実施形態では、第一のポリエーテルポリオールはイソシアネートプレポリマー中に、前記イソシアネートプレポリマーの総質量に対して、約 2 ~ 約 20 質量%、あるいは約 5 ~ 約 15 質量%、あるいは約 7 ~ 約 10 質量% の量で存在し、前記メチレンジフェニルジイソシアネートは、前記イソシアネートプレポリマー中に、前記イソシアネートプレポリマーの総質量に対して、約 80 ~ 約 98 質量%、あるいは約 85 ~ 約 95 質量%、あるいは約 90 ~ 約 93 質量% の量で存在する。無論、イソシアネートプレポリマーは、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの反応生成物を含み、上記の範囲は本質的に、又は代替的に考慮することができる、反応してイソシアネートプレポリマーを形成する第一の40

ポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートの量である。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【 0 0 2 8 】

さらに、イソシアネートプレポリマーが 1 種を超えるイソシアネート（例えば、メチレンジフェニルジイソシアネートに加えて異なるイソシアネート）及び / 又は 1 種を超えるポリオール（例えば、第一のポリエーテルポリオールに加えて異なるポリオール）の反応生成物を含む実施形態が、本明細書で企図される。そのような実施形態では、含まれる全ポリオールの総量は、上記の範囲内である。

【 0 0 2 9 】

イソシアネートプレポリマーを形成するための第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとの化学反応は、1 種以上の添加剤の存在下で行うことができる。本発明の目的に適した添加剤としては、触媒、鎖延長剤、架橋剤、鎖停止剤、反応抑制剤、処理添加剤、可塑剤、接着促進剤、酸化防止剤、消泡剤 (defoamers)、消泡剤 (anti-foaming agents)、水捕捉剤、モレキュラーシーブ、ヒュームドシリカ、紫外線安定剤、充填剤、チキソトロープ剤、シリコーン、着色剤、不活性希釈剤、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、反応は、塩化ベンゾイルなどの反応抑制剤、及び / 又はトリプチルホスファイトなどの可塑剤の存在下で起こる。添加剤は含まれる場合、イソシアネート反応性樹脂組成物中に様々な量で含まれることができる。例えば、プレポリマーを形成するために使用する反応物の総質量に対して、又はプレポリマーの総質量に対して、5 質量%、4 質量%、3 質量%、2 質量%、1 質量%、0 . 5 質量%、0 . 1 質量%、0 . 5 質量%未満、0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 3 質量% の量である。

【 0 0 3 0 】

多くの実施形態では、イソシアネートプレポリマーは、約 1 . 0 5 ~ 1 . 1 0 g / cm³ の比重を有し、25°で液体である。さらに、多くのそのような実施形態では、イソシアネートプレポリマーは、25°で約 900 ~ 約 1300 c p s (mPa·s)、あるいは約 900 ~ 約 1300 c p s (mPa·s) の粘度を有する。さらに、多くのそのような実施形態では、イソシアネートプレポリマーは、約 15 ~ 約 40 質量%、あるいは約 20 ~ 約 30 質量%、あるいは約 26 ~ 約 28 質量% の NCO 含量を有する。NCO 含量 (% NCO) の決定は、当業者に既知の標準的な化学滴定分析によって達成される。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態では、イソシアネート成分は、1 種類以上の補助イソシアネートを含む。補助イソシアネートは、2 個以上の官能基、例えば 2 個以上の NCO 官能基を有するポリイソシアネートであり得る。本開示の目的のための適した補助イソシアネートとしては、脂肪族及び芳香族イソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。様々な実施形態では、補助イソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ポリマージフェニルメタンジイソシアネート (pMDI)、トルエンジイソシアネート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、及びそれらの組み合わせの群から選択される。

【 0 0 3 2 】

補助イソシアネートは、前述のイソシアネートプレポリマーとは異なる補助イソシアネートプレポリマーであり得る。補助イソシアネートプレポリマーは、典型的には、イソシアネートとポリオール及び / 又はポリアミンとの反応生成物である。補助イソシアネートプレポリマーに使用するイソシアネートは、上記の任意のイソシアネートであることが可能である。補助イソシアネートプレポリマーを形成するために使用するポリオールは、典型的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエタ

10

20

30

40

50

ノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、バイオポリオール、及びそれらの組み合わせの群から選択される。プレポリマーを形成するために使用するポリアミンは、典型的には、エチレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン及びポリメチレンポリフェニレンポリアミン、アミノアルコール、及びそれらの組み合わせの群から選択される。適したアミノアルコールの例としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0033】

本開示の目的のために使用し得る具体的な補助イソシアネートとしては、トルイレンジイソシアネート；4，4'ジフェニルメタンジイソシアネート；mフェニレンジイソシアネート；1，5ナフタレンジイソシアネート；4クロロ1，3フェニレンジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート；1，4ジシクロヘキシルジイソシアネート；1，4シクロヘキシルジイソシアネート、2，4，6トルイレントリイソシアネート、1，3ジイソプロピルフェニレン2，4ジイソシアネート；1メチル3，5ジエチルフェニレン2，4ジイソシアネート；1，3，5トリエチルフェニレン2，4ジイソシアネート；1，3，5トリイソプロピルフェニレン2，4ジイソシアネート；3，3'ジエチルビスフェニル4，4'ジイソシアネート；3，5，3'，5'テトラエチルジフェニルメタン4，4'ジイソシアネート；3，5，3'，5'テトライソプロピルジフェニルメタン4，4'ジイソシアネート；1エチル4エトキシフェニル2，5ジイソシアネート；1，3，5トリエチルベンゼン2，4，6トリイソシアネート；1エチル3，5ジイソプロピルベンゼン2，4，6トリイソシアネート及び1，3，5トリイソプロピルベンゼン2，4，6トリイソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。10

【0034】

イソシアネート成分は、1種以上の添加剤を含むことができる。添加剤は、イソシアネートプレポリマーの一部としてイソシアネート成分に含まれ得、又は特定の目的のためにイソシアネートプレポリマーに添加され得る。本発明の目的に適した添加剤としては、本明細書に記述する任意の添加剤、及び当該技術分野において既知の他の添加剤が挙げられる。20

【0035】

イソシアネート反応性組成物

本発明のポリウレタン系は、イソシアネート反応性樹脂組成物を含む。イソシアネート反応性組成物は、第二級末端ヒドロキシル基を有する第二のポリエーテルポリオール、任意に第三のポリエーテルポリオール、及び第一級ヒドロキシル基を有するアミン開始触媒ポリエーテルポリオールを含む。30

【0036】

ここで、第二のポリエーテルポリオールに関して、第二のポリエーテルポリオールは、典型的には約4を超える、あるいは約5を超える、あるいは約4～約8、あるいは約5～約7、あるいは約6の官能価；約400～約2,000g/mol、あるいは約500～約900g/mol、あるいは約600～約800g/mol、あるいは約650～約725g/molの質量平均分子量；約30～約1,100mgKOH/g、あるいは約300～約900mgKOH/g、あるいは約400～約600mgKOH/g、あるいは約450～約550mgKOH/gのヒドロキシル価；及びASTM D2196-15に従って試験した場合、25で約15,000～約30,000cps(mPa·s)、あるいは約20,000～約24,000cps(mPa·s)、あるいは約21,000～約23,000cps(mPa·s)の粘度、を有する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。40

【0037】

いくつかの実施形態では、第二のポリエーテルポリオールはソルビトールで開始される。開始剤(starter)とも呼ばれる開始剤(initiator)は、重合してポリオールを形成す50

るアルキレンオキシドなどの化合物の反応塩基として機能し、また形成中にポリオールを固定する役目も果たす。これらの実施形態の第二のポリエーテルポリオールは、EO、PO、及び／又はBO基を含むことができ、様々なパーセンテージのPOキャッピングを有する。第二のポリエーテルポリオールは、約90%を超える、あるいは約95%を超える、あるいは約99%を超える、あるいは約100%のPOキャッピングを有する。より具体的には、「約」100%のPOキャッピングとは、第二のポリエーテルポリオールのすべての意図されたキャッピングがPOキャッピングであり、微量の他のアルキレンオキシド又は他の不純物を原因とするいずれのPOキャッピングも伴わないことを意味する。このように、キャッピングは典型的には約100%のPOキャッピングであるが、プロセス変数及び第二のポリエーテルポリオール製造中の不純物の存在に応じて、少なくとも約99%のPOキャッピングなど、わずかに低くてもよい。

10

【0038】

約100%のPOキャッピングは、実質的に（約100%）すべての第二級ヒドロキシリ基を提供し、これによって典型的には第一級ヒドロキシリ基よりも反応が遅く、より制御された発熱を生じる。換言すれば、POキャップされたポリオールは立体障害を受け、そしてEOキャップされたポリオールは立体障害を受けないために、約100%のPOエンドキャッピングを有する第二のポリエーテルポリオールもまた、典型的にはEOエンドキャッピングを有するポリオールよりも反応が遅い。

20

【0039】

一実施形態では、第二のポリエーテルポリオールは、POキャッピングを有するソルビトル開始ポリエーテルポリオールであり：約6の官能価；約687g/molの質量平均分子量、及び約490mgKOH/gのヒドロキシリル価を有する。

【0040】

様々な実施形態では、第二のポリエーテルポリオールは、イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、約20～約90質量%、あるいは約20～約70質量%、あるいは約20～約60質量%、あるいは約30～約50質量%、あるいは約35～約45質量%の量で存在する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0041】

ここで、第三のポリエーテルポリオールに関して（含まれる場合）、第三のポリエーテルポリオールは、前記第二のポリエーテルポリオールとは異なる。第三のポリエーテルポリオールは、典型的には約2を超える、あるいは約2～約4、あるいは約3の官能価；約300～約1,500g/mol、あるいは約400～約1,300g/mol、あるいは約500～約1,100g/mol、あるいは約600～約800g/mol、あるいは約650～約750g/molの質量平均分子量；約100～約400mgKOH/g、あるいは約150～約300mgKOH/g、あるいは約200～約260mgKOH/gのヒドロキシリル価；及びASTM D2196-15に従って試験した場合、25で約200～約1,000cps(mPa·s)、あるいは約200～約500cps(mPa·s)、あるいは約250～約300cps(mPa·s)の粘度、を有する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

30

【0042】

いくつかの実施形態では、第三のポリエーテルポリオールはグリセリンで開始される。開始剤(starter)とも呼ばれる開始剤(initiator)は、重合してポリオールを形成するアルキレンオキシドなどの化合物の反応塩基として機能し、また形成中にポリオールを固定する役目も果たす。これらの実施形態の第三のポリエーテルポリオールは、EO、PO、及び／又はBO基を含むことができ、様々なパーセンテージのPOキャッピングを有する。第三のポリエーテルポリオールは、約90%を超える、あるいは約95%を超える、あるいは約99%を超える、あるいは約100%のPOキャッピングを有する。より具体的には、「約」100%のPOキャッピングとは、第三のポリエーテルポリオールのすべ

40

50

ての意図されたキャッピングがPOキャッピングであり、微量の他のアルキレンオキシド又は他の不純物を原因とするいずれのPOキャッピングも伴わないことを意味する。このように、キャッピングは典型的には約100%のPOキャッピングであるが、プロセス変数及び第三のポリエーテルポリオール製造中の不純物の存在に応じて、少なくとも約99%のPOキャッピングなど、わずかに低くてもよい。

【0043】

約100%のPOキャッピングは、実質的に（約100%）すべての第二級ヒドロキシリ基を提供し、これによって典型的には第一級ヒドロキシリ基よりも反応が遅く、より制御された発熱を生じる。換言すれば、POポリオールは立体障害を受け、そしてEOキャップされたポリオールは立体障害を受けないために、約100%のPOエンドキャッピングを有する第三のポリエーテルポリオールもまた、典型的にはEOエンドキャッピングを有するポリオールよりも反応が遅い。

【0044】

一実施形態では、第三のポリエーテルポリオールは、POキャッピングを有するグリセリン開始ポリエーテルポリオールであり：約3の官能価；約700g/molの質量平均分子量、及び約222～約237mgKOH/gのヒドロキシリル値を有する。

【0045】

様々な実施形態では、第三のポリエーテルポリオールは、イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、約20～約70質量%、あるいは約20～約60質量%、あるいは約30～約50質量%、あるいは約35～約45質量%の量で存在する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0046】

ここで、アミン開始触媒ポリエーテルポリオールに関して、アミン開始触媒ポリエーテルポリオールは、典型的には約3を超える、あるいは約2～約6、あるいは約3～約5、あるいは約4の官能価；約200～約1,500g/mol、あるいは約200～約1,000g/mol、あるいは約200～約500g/mol、あるいは約250～約450g/mol、あるいは約300～約400g/molの質量平均分子量；約100～約1,000mgKOH/g、あるいは約300～約700mgKOH/g、あるいは約400～約500mgKOH/g、あるいは約450～約550mgKOH/gのヒドロキシリル値；及びASTM D2196-15に従って試験した場合、25で約200～約1,000cps(mPa·s)、あるいは約200～約500cps(mPa·s)、あるいは約250～約350cps(mPa·s)の粘度、を有する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0047】

いくつかの実施形態では、アミン開始触媒ポリエーテルポリオールはモノエタノールアミンで開始される。開始剤(starter)とも呼ばれる開始剤(initiator)は、重合してポリオールを形成するアルキレンオキシドなどの化合物の反応塩基として機能し、また形成中にポリオールを固定する役目も果たす。上記のように、触媒ポリオールはアミン系開始剤に由来する。イソシアネートとポリオール成分との化学反応を促すために触媒ポリオールを触媒の代わりに使用することができるので、触媒ポリオールは、「触媒」ポリオールと称する。言い換えれば、触媒ポリオールを含むポリオール成分は、典型的には、触媒ポリオールを含まないポリオール成分よりも少ない触媒(触媒なしでさえ)の存在下で、より低温でイソシアネートと化学的に反応するであろう。いかなる特定の理論にも束縛又は限定されることなく、触媒ポリオールのアミン含量は、イソシアネートとポリオール成分との反応を促すと考えられる。

【0048】

これらの実施形態のアミン開始触媒ポリエーテルポリオールは、EO、PO、及び/又はBO基を含むことができ、様々なパーセンテージのEOキャッピングを有する。アミン

開始触媒ポリエーテルポリオールは、約90%を超える、あるいは約95%を超える、あるいは約99%を超える、あるいは約100%のEOキャッピングを有する。より具体的には、「約」100%のEOキャッピングとは、アミン開始触媒ポリエーテルポリオールのすべての意図されたキャッピングがEOキャッピングであり、微量の他のアルキレンオキシド又は他の不純物を原因とするいずれのEOキャッピングも伴わないことを意味する。このように、キャッピングは典型的には約100%のEOキャッピングであるが、プロセス変数及びアミン開始触媒ポリエーテルポリオール製造中の不純物の存在に応じて、少なくとも約99%のEOキャッピングなど、わずかに低くてもよい。

【0049】

約100%のEOキャッピングは、実質的に(約100%)すべての第一級ヒドロキシリ基を提供し、これによって典型的には第二級ヒドロキシリ基よりも反応が早く、触媒効果を増大させる。換言すれば、POキャップされたポリオールは立体障害を受けるために、約100%のEOエンドキャッピングを有するアミン開始触媒ポリエーテルポリオールは、典型的にはPOエンドキャッピングを有する第二及び第三のポリエーテルポリオールよりも反応が早い。

【0050】

一実施形態では、アミン開始触媒ポリエーテルポリオールは、EOキャッピングを有するポリエーテルポリオールであり：約4の官能価；約334g/molの質量平均分子量、及び約500mgKOH/gのヒドロキシリル価を有する。

【0051】

様々な実施形態では、アミン開始触媒ポリエーテルポリオールは、イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、約10質量%未満、約8質量%未満、約1～約10質量%、あるいは約2～約8質量%、あるいは約3～約7質量%、あるいは約4～約6質量%の量で存在する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0052】

イソシアネート反応性樹脂組成物は、第二のポリエーテルポリオール、第三のポリエーテルポリオール、及びアミン開始触媒ポリオールとは異なる、1種以上の補助ポリオールを任意に含み得る。補助ポリオールは、1個以上のOH官能基、典型的には少なくとも2個のOH官能基を含む。典型的には、補助ポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテル/エステルポリオール、及びそれらの組み合わせの群から選択される。しかしながら、他のポリオールもまた使用され得る。補助ポリオールは、イソシアネート反応性樹脂組成物中に様々な量で含まれることができる。

【0053】

イソシアネート反応性樹脂組成物は、典型的には触媒を含む。イソシアネート反応性樹脂組成物は、当該技術分野において既知のものから選択される1種以上の適した触媒を含み得る。触媒は、典型的には、イソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネートとの間の発熱反応を触媒するために、イソシアネート反応性樹脂組成物中に存在する。触媒は典型的には、イソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネートとの間の発熱反応において消費されないことが、理解されるべきである。すなわち、触媒は典型的には、発熱反応に関与するが、消費されない。適した触媒の例には、ゲル化触媒、例えばジプロピレングリコール中のアミン触媒；発泡触媒、例えばジプロピレングリコール中のビス(ジメチルアミノエチル)エーテル；及び金属触媒、例えば錫、ビスマス、鉛などが挙げられるが、それらに限定されない。いくつかの実施形態では、イソシアネート反応性樹脂組成物は、1種以上のアミン触媒、例えば、N,N-ジメチルシクロヘキシリアミン(DMCHA)を含む。触媒は含まれる場合、様々な量で含まれることができる。

【0054】

イソシアネート反応性樹脂組成物は、典型的には泡安定剤を含む。イソシアネート反応性樹脂組成物は、当該技術分野において既知のものから選択される1種以上の適した泡安定剤を含み得る。適した泡安定剤の非限定的な例には、シロキサンオキシアルキレンコポ

10

20

30

40

50

リマー及び他のオルガノポリシロキサン、オキシエチル化アルキルフェノール、オキシエチル化脂肪アルコール、パラフィン油、ヒマシ油エステル、リシノール酸エステル、ターキーレッドオイル (turkey red oil) 及び落花生油が挙げられる。一実施形態では、泡安定剤は耐加水分解性ポリエーテルシロキサンコポリマーである。泡安定剤は含まれる場合、イソシアネート反応性樹脂組成物中に様々な量で含まれ得る。

【0055】

イソシアネート反応性樹脂組成物は、任意に界面活性剤を含み得る。イソシアネート反応性樹脂組成物は、当該技術分野において既知のものから選択される1種以上の適した界面活性剤を含み得る。界面活性剤は典型的には、発泡剤とポリオールの均質化を支持し、ポリウレタンフォームの気泡構造を調整する。適した界面活性剤の非限定的な例には、様々なシリコーン界面活性剤、スルホン酸の塩、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、ドデシルベンゼン 又はジナフチルメタン ジスルホン酸、及びリシノール酸のアルカリ金属及び / 又はアンモニウム塩、泡安定剤、例えばシロキサンオキシアルキレンコポリマー及び他のオルガノポリシロキサン、オキシエチル化アルキルフェノール、オキシエチル化脂肪アルコール、パラフィン油、ヒマシ油、ヒマシ油エステル、及びリシノール酸エステル、及び気泡調整剤、例えば、パラフィン、脂肪アルコール、及びジメチルポリシロキサンが挙げられる。界面活性剤は含まれる場合、イソシアネート反応性樹脂組成物中に様々な量で含まれ得る。

10

【0056】

イソシアネート反応性樹脂組成物は、UVパッケージ（例えば、紫外線吸収剤から選択されるUV成分などの1種以上のUV成分を含むUV成分；立体障害アミン光安定剤、蛍光増白剤、及びそれらの組み合わせ）を任意に含み得る。

20

【0057】

多くの実施形態では、UVパッケージは、1種以上のアミン、すなわち単一の種類のアミン又は1種を超える種類のアミンを含む。アミンは1個以上のアミン基を含むことができる。すなわち、アミンはモノ、ジ、トリなどのアミンができる。アミンは、第三級アミン基、第二級アミン基、第一級アミン基、又はそれらの組み合わせを含むことができる。アミンは、第三級、第一級、及び第二級アミンの任意の組み合わせを含むことができる。例えば、アミンは2個の第三級アミン基を含むことができる。多くの実施形態では、アミンは、1個以上のCOOC基、1個以上のピペリジニル基、及び / 又は1個以上のセバケート基を含むことができる。様々な実施形態では、アミンはヒドロキシ官能性であり、すなわち1個以上のヒドロキシル基を含む。UVパッケージの1個以上のアミンは、上記のアミン開始ポリオール及び添加剤とは異なる。

30

【0058】

様々な実施形態では、アミンは、約100～約2,000g/mol、あるいは約100～約1,500g/mol、あるいは約100～約1,000g/mol、あるいは約100～約700g/mol、あるいは約100～約600g/mol、あるいは約100～約500g/mol、あるいは約100～約400g/mol、あるいは約200～約300g/molの質量平均分子量(M_w)を有する。

40

【0059】

ある特定の実施形態では、UVパッケージは、(1)少なくとも1種のピペリジニル官能性多重ジアミン及び少なくとも1種の第一のアミンを含む。

【0060】

例えば、そのような一実施形態では、UVパッケージは：

(1)典型的には水中に分散した、ビス(1,2,2,6,6ペンタメチル4ピペリジニル)セバケートと1(メチル)8(1,2,2,6,6ペンタメチル4ピペリジニル)セバケートとの混合物を含む第一の液体の立体障害アミン光安定剤成分；

(2)1メトキシ2プロパノール中に分散した、2[4[(2ヒドロキ

50

シ 3 ドデシルオキシプロピル)オキシ] 2 ヒドロキシフェニル] 4, 6 ビス
 (2, 4 ジメチルフェニル) 1, 3, 5 トリアジンと2 [4 [(2 ヒドロキ
 シ 3 トリデシルオキシプロピル)オキシ] 2 ヒドロキシフェニル] 4, 6 ビ
 ス(2, 4 ジメチルフェニル) 1, 3, 5 トリアジンとの混合物を含む第二の液体
 の立体障害アミン光安定剤(ヒドロキシフェニル トリアジン(HPT)UV吸収剤);
 及び

(3) N-(4-エトキシカルボニルフェニル)-N-フェニルホルムアミジンの混合物を含み、約13～約15mg/KOH/gのOH含量、及びASTM D2196-15に従って試験した場合、25で約700～約1,500cps(MPa·s)の粘度を有する蛍光増白剤、

を含む。

【 0 0 6 1 】

様々な実施形態では、UVパッケージの1種以上のアミンは、イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、約10質量%未満、約8質量%未満、約0.1～約6質量%、あるいは約0.2～約8質量%、あるいは約0.3～約7質量%、あるいは約0.4～約6質量%の量で存在する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。例えば、1種以上のアミンは、イソシアネート反応性組成物中に、前記イソシアネート反応性組成物の総質量に対して、次の、数値範囲の低い方の数値：0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、又は5のいずれかから、次の、数値範囲の高い方の数値：1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、又は8質量%のいずれかまでの量で、存在することができる。無論、潤滑剤組成物中に1種を超えるアミンが含まれ得ることが理解されるべきであり、その場合含まれる全アミンの総量は、上記の範囲内である。

〔 0 0 6 2 〕

イソシアネート反応性樹脂組成物は、任意に1種以上の添加剤を含み得る。添加剤は、当該技術分野において既知の任意の適した添加剤又は添加剤の混合物を含み得る。本発明の目的に適した添加剤としては、鎖延長剤、架橋剤、鎖停止剤、処理添加剤、接着促進剤、酸化防止剤、消泡剤(defoamers)、消泡剤(anti-foaming agents)、水捕捉剤、モレキュラーシーブ、難燃剤、ヒュームドシリカ、充填剤、チキソトロープ剤、シリコン、着色剤、不活性希釈剤、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。添加剤は含まれる場合、イソシアネート反応性樹脂組成物中に様々な量で含まれることができる。

[0 0 6 3]

イソシアネート成分とイソシアネート反応性組成物とを発泡剤の存在下で反応させて、ポリウレタンフォーム物品を形成する。当該技術分野において既知であるように、イソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネートとの発熱反応の間に、発泡剤は、ポリウレタンフォーム物品中に空隙又は気泡を形成する発泡ガスの放出を促進する。発泡剤は、物理的発泡剤、化学的発泡剤、又は物理的発泡剤と化学的発泡剤との組み合わせであり得る。発泡剤は、イソシアネート反応性組成物中に含めることができる。

【 0 0 6 4 】

物理的発泡剤という用語は、イソシアネート及び／又はイソシアネート反応性成分と化学的に反応しない発泡剤を記述する。物理的発泡剤は気体又は液体であることができる。液体の物理的発泡剤は、典型的には加熱すると気化して気体になり、典型的には冷却すると液体に戻る。物理的発泡剤の非限定的な例としては、ヒドロフルオロカーボン（HFC）、炭化水素、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

化学的発泡剤という用語は、イソシアネート又は他の成分と化学的に反応して発泡用のガスを放出する発泡剤を記述する。化学的発泡剤の2つの非限定的な具体例は、水とギ酸である。様々な実施形態では、発泡剤はギ酸、水、及びそれらの組み合わせを含む。

10

【 0 0 6 6 】

上記のように、ポリウレタンフォーム物品は、イソシアネート成分とイソシアネート反応性組成物との反応生成物を含む。典型的には、イソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネートとは、約75～約140、あるいは約90～約140、あるいは約90～約130、あるいは約90～約130、あるいは約100～約130、あるいは約110～約130、あるいは約115～約125のイソシアネート指数で組み合わされる。

【 0 0 6 7 】

多くの実施形態では、ポリウレタンフォーム物品は、サーフボードブランクであり、すなわちサーフボードを形成するために使用される。本明細書のポリウレタン系は、優れた強度、色、及び色安定性を有するポリウレタンフォーム物品を製造する。理論に拘束されるものではないが、反応してイソシアネートプレポリマーを作製する特定のポリオール及びプレポリマーの形成により、イソシアネート成分とイソシアネート反応性成分とが反応してサーフボードブランクを形成するときに生じる発熱が減少すると考えられる。さらに、イソシアネート反応性組成物に含まれる遅い及び「遅い」第二級末端ポリオールと「触媒」ポリオールとの特定の組み合わせが反応して、優れた強度、均一な気泡構造、及び優れたUV安定性を有する白色外観を有するサーフボードブランクが製造される。すなわち、最初にイソシアネートプレポリマーを製造することによって発熱が制御され、次いでイソシアネートを「遅い」ポリオール及び「触媒」ポリオールの特定の組み合わせと反応させることによって発熱がさらに制御され、予想外の優れた結果がもたらされる。

20

【 0 0 6 8 】

さらに、ポリウレタン系は、良好に成型及び研磨されるサーフボードブランクを形成する。さらに、本発明のサーフボードブランクから形成されたサーフボードは、トルエンジイソシアネート系フォーム又はスチレン系フォームを含む従来のフォームブランクから形成されたサーフボードよりも良好に機能する。

30

【 0 0 6 9 】

一実施形態では、コア／サーフボードブランクとしてのポリウレタンフォーム物品、及びポリウレタンフォーム物品上に配置されたエポキシ樹脂及び纖維ガラスを含む積層体組成物を含む複合物品も、本明細書に開示する。別の実施形態では、サーフボードブランクは（エポキシ樹脂及び纖維ガラスを含む積層体組成物とは対照的に）、ポリエステル樹脂を含む積層体組成物で被覆されて積層体を形成する。様々な実施形態では、ポリウレタンフォーム物品／サーフボードブランクは均一な気泡構造及び優れた強度を有するので、積層体組成物の単一の被覆又は一層のみが必要とされる。

40

【 0 0 7 0 】**ポリウレタンフォーム物品を作製する方法**

本発明はまた、第一のポリエーテルポリオールとメチレンジフェニルジイソシアネートとを反応させてイソシアネートプレポリマーを形成する工程と、イソシアネートプレポリマーをイソシアネート反応性組成物と発泡剤の存在下で反応させてポリウレタンフォーム物品を形成する工程とを含む、ポリウレタンフォーム物品を作製する方法を提供する。イソシアネート成分、イソシアネートプレポリマー、及びイソシアネート反応性組成物は、まさに前述したとおりである。

50

【 0 0 7 1 】

未反応のイソシアネート反応性樹脂組成物、イソシアネート成分、及び発泡剤は、集合的にポリウレタン系と称する。本方法は、イソシアネート反応性樹脂組成物、イソシアネート成分、及び発泡剤を提供する工程を含む。換言すれば、イソシアネート反応性樹脂組成物、イソシアネート成分、及び発泡剤を、本方法で使用するために供給することができる。発泡剤は、イソシアネート反応性樹脂組成物と共に、又は別々に提供することができる。典型的には、イソシアネート反応性樹脂組成物及びイソシアネート成分は、現場から離れて配合され、使用される場所に送られる。典型的には、イソシアネート反応性樹脂組成物及びイソシアネートを含むポリウレタン系は、一緒に供給される。

【 0 0 7 2 】

イソシアネート反応性樹脂組成物及びイソシアネートは、反応混合物を形成するために、当該技術分野において既知の任意の機序によって組み合わせ（反応させ）得る。典型的には、組み合わせる工程は、静的ミキサー、衝突混合チャンバ、又は混合ポンプなどの混合装置中で行う。イソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネートとをスプレーノズル中で混合してもよい。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

5、70、75、80、85、90、又は95 のいずれかの温度で行うことができる。

【0074】

本方法のいくつかの実施形態では、ポリウレタンフォーム物品は、次の、数値範囲の低い方の数値35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、90 のいずれかから、次の、数値範囲の高い方の数値40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、90、95 のいずれかまでの温度で、次の、数値範囲の低い方の数値1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、30、40、50、60 分のいずれかから、次の、数値範囲の高い方の数値：3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110 分のいずれかの時間、(型の中又は型の外で) 硬化される。

10

【0075】

様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0076】

本方法のいくつかの実施形態では、イソシアネート反応性樹脂組成物及びイソシアネートを、反応／成形の工程の前に、約30 ~ 約55 の温度に加熱する。本方法では、イソシアネート反応性樹脂組成物とイソシアネート成分又はイソシアネートプレポリマーとを、上記のようなイソシアネート指数、例えば約90 ~ 約120 のイソシアネート指数で反応させる。

20

【0077】

本方法は、積層体組成物を外側表面ポリウレタンフォーム物品(例えば、サーフボードプランク)上に施与して、積層体を形成する工程を含み得る。いくつかの実施形態では、本方法の積層体組成物は、ポリエステル樹脂を含む。他の実施形態では、本方法の積層体組成物は、エポキシ樹脂及び纖維ガラスを含む。さらに、本方法は、その上に積層体組成物を有するポリウレタンフォーム物品を加熱して、積層体組成物を硬化させて積層体を形成する工程を含むことができる。例えば、その上に配置された積層体組成物を有するポリウレタンフォーム物品を、35 ~ 85 の温度に8時間までの間加熱する。様々な非限定的な実施形態では、前述の値の間のすべての値及び値の範囲は、本明細書において明確に企図される。

【0078】

30

以下の実施例は、本発明を記述することを意図しており、決して本発明の範囲を限定するものと見なすべきではない。

【実施例】

【0079】

実施例1を本明細書に記述する。実施例1のイソシアネート成分は、本質的にイソシアネートプレポリマーからなる。イソシアネートプレポリマーを表1に記述する。その量は、イソシアネートプレポリマーを形成するのに使用される成分の総質量、又はイソシアネートプレポリマーの総質量に対する質量%で表す量である。表1中の成分を組み合わせ又は反応させて、イソシアネートプレポリマーを形成する。

【0080】

40

50

【表 1】

表 1 : イソシアネートプレポリマーの配合

材料	質量 %
イソシアネート	80-98
第一のポリエーテルポリオール	2-20
合計	100.00

【0081】

イソシアネートは、微量（例えば、0.5 質量 % 未満）の 2,2' 異性体、約 50 質量 % の 2,4' 異性体、及び約 50 質量 % の 4,4' 異性体を含むメチレンジフェニルジイソシアネートである。

【0082】

第一のポリエーテルポリオールは、PO キャッピングを有するペンタエリスリトール開始ポリエーテルポリオールであり：約 4 の官能価；約 400 g / mol の質量平均分子量、及び約 555 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する。

【0083】

実施例 1 のイソシアネート系を表 2 に記述する。その量は、イソシアネート反応性組成物の総質量に対する質量 % で表す量である。表 2 の成分を加圧下で型中で反応させて、サーフボードブランクの形状を有するポリウレタンフォーム物品を形成する。

【0084】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 : ポリウレタンフォーム物品

材料	質量%
第二のポリエーテルポリオール	30-50
第三のポリエーテルポリオール	30-50
アミン開始触媒ポリオール	1-10
泡安定剤	約2
触媒A	< 1
触媒B	< 1
UV パッケージ	1-8
発泡剤A	約3
発泡剤B	約1.5
イソシアネート成分	
イソシアネート成分/表 1 に記述した イソシアネートプレポリマー	イソシアネート指数: 118

【0085】

第二のポリエーテルポリオールは、POキャッピングを有するソルビトール開始ポリエーテルポリオールであり：約6の官能価；約687 g / mol の質量平均分子量、及び約490 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する。

【0086】

第三のポリエーテルポリオールは、POキャッピングを有するグリセリン開始ポリエーテルポリオールであり：約3の官能価；約700 g / mol の質量平均分子量、及び約22～約237 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する。

【0087】

アミン開始触媒ポリオールは、EOキャッピングを有するポリエーテルポリオールであり：約4の官能価；約334 g / mol の質量平均分子量、及び約500 mg KOH / g からのヒドロキシル価を有する。

【0088】

泡安定剤は、耐加水分解性ポリエーテルシロキサンコポリマーである。

【0089】

触媒 A 及び B はアミン触媒である。

10

20

30

40

50

【0090】

UVパッケージは、ビス(1,2,2,6,6 ペンタメチル 4 ピペリジニル)セバケート及び1(メチル)8(1,2,2,6,6 ペンタメチル 4 ピペリジニル)セバケート、2[4[(2ヒドロキシ3ドデシルオキシプロピル)オキシ]2ヒドロキシフェニル]4,6ビス(2,4ジメチルフェニル)1,3,5トリアジン、2[4[(2ヒドロキシ3トリデシルオキシプロピル)オキシ]2ヒドロキシフェニル]4,6ビス(2,4ジメチルフェニル)1,3,5トリアジン、及びN(4エトキシカルボニルフェニル)Nフェニルホルムアミジンを含む。

【0091】

発泡剤Aは水である。

10

【0092】

発泡剤Bはギ酸である。

【0093】

有利なことに、本発明のポリウレタンフォーム物品は、先行技術を改良する。すなわち、実施例1のポリウレタン系は、サーフボードブランクとして/サーフボードブランク内に使用した場合、優れた強度、色及び色安定性を有するポリウレタンフォーム物品を製造する。イソシアネート反応性組成物中に含まれる遅い及び「遅い」第二級末端ポリオールと「触媒」ポリオールとの特定の組み合わせが反応して、優れた強度、均一な気泡構造、及び優れたUV安定性を有する白色外観を有するサーフボードブランクが製造される。すなわち、最初にイソシアネートプレポリマーを製造することによってポリウレタンの発熱が制御され、次いでイソシアネートを「遅い」ポリオール及び「触媒」ポリオールの特定の組み合わせと反応させることによってポリウレタンの発熱がさらに制御され、予想外の優れた結果がもたらされる。

20

【0094】

さらに、実施例1のポリウレタン系は、良好に成型及び研磨されるサーフボードブランクを形成する。さらに、本発明のサーフボードブランクから形成されたサーフボードは、トルエンジイソシアネート系フォーム又はスチレン系フォームを含む従来のフォームブランクから形成されたサーフボードよりも良好に機能する。

30

【0095】

本発明の様々な実施形態を記述することに依拠する任意の範囲及び部分範囲が、独立して及び集合的に添付の特許請求の範囲の範囲内に入ることが理解されるべきであり、本明細書中の全体及び/又は部分的な値を含む全ての範囲は、そのような値が本明細書に明示的に記述されていなくても、記述されることを理解されたい。当業者は、列挙する範囲及び部分範囲が、本発明の様々な実施形態を十分に記述し且つ可能とし、そのような範囲及び部分範囲が、関連する半分、3分の1、4分の1、5分の1などにさらに区分され得ることを容易に認識する。一例として、「0.1から0.9までの」範囲は、低い方の3分の1、すなわち0.1~0.3、中間の3分の1、すなわち0.4~0.6、及び高い方の3分の1、すなわち0.7~0.9にさらに区分され得、これらは、個々に及び集合的に添付の特許請求の範囲内にあり、個々に及び/又は集合的に依拠され得、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に対する適切な支持を提供する。さらに、「少なくとも」、「を超える」、「未満の」、「より多くない」などの、範囲を定義又は変更する言語に関して、そのような言語は、部分範囲及び/又は上限又は下限を含むと理解されるべきである。別の例として、「少なくとも10」の範囲は本来、少なくとも10~35の部分範囲、少なくとも10~25の部分範囲、25~35の部分範囲などを含み、各部分範囲は、個々に及び/又は集合的に依拠され得、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に対する適切な支持を提供する。最後に、開示する範囲内の個々の番号は依拠され得、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に対する適切な支持を提供する。例えば、「1から9までの」範囲は、3などの様々な個々の整数、及び4.1などの小数点(又は端数)を含む個々の数字を含み、これは依拠され得、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に対する

40

50

適切な支持を提供する。

【 0 0 9 6 】

本発明を例示的な様式で記述してきたが、使用してきた用語は限定するものではなく、記述の言葉の性質を帯びることを意図していることが理解されるべきである。明らかに、上記の教示に照らして本発明の多くの変更及び変形が可能である。従って、添付の特許請求の範囲内で、本発明は具体的に記述したものとは別の方法で実施され得ることが理解されるべきである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I
C 08 G 18/48 (2006.01)	C 08 G 18/48 0 0 4
C 08 G 18/66 (2006.01)	C 08 G 18/66 0 8 1
C 08 G 18/76 (2006.01)	C 08 G 18/76 0 5 7
C 08 G 101/00 (2006.01)	C 08 G 101:00

米国(US)

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100100354

弁理士 江藤 聰明

(74)代理人 100167106

弁理士 倉脇 明子

(74)代理人 100194135

弁理士 山口 修

(74)代理人 100206069

弁理士 稲垣 謙司

(74)代理人 100185915

弁理士 長山 弘典

(72)発明者 オゴノウスキー, ジョセフ

アメリカ合衆国、48192 ミシガン州、ワイアンドット、ビドル アヴェニュー 1609

(72)発明者 ジャン, チュルフン

韓国、18449 ギヨンギ - ド、ファソン - シ、ソクウ - ドン、24 - 5

(72)発明者 ボウォーンプラシートクル, アチャラ

タイ、10280 サムットプラカーン、バンパー インダストリアル エステート、ソイ 5、3

07 - 308

合議体

審判長 吉澤 英一

審判官 藤原 浩子

審判官 小出 直也

(56)参考文献 特表2003-524051号公報 (JP, A)

特表2014-530282号公報 (JP, A)

特表2015-524486号公報 (JP, A)

特開平06-239956号公報 (JP, A)

特開2005-344079号公報 (JP, A)

特開2014-185345号公報 (JP, A)

特開2016-74885 (JP, A)

米国特許第5525641 (US, A)

特開2005-225879 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87

B32B 1/00-43/00

B63B 1/00-85/00

CA/REGISTRY(STN)